Zur lichtelektrischen Leitung und Phosphoreszenz von Na Cl-Kristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Alexander Frum
aus Berlin

Göttingen 1925

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei
von W. Fr. Kaestner

Referent: Prof. Dr. R. Pohl

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In ihren Untersuchungen über lichtelektrische Leitfähigkeit unterscheiden Gudden und Pohl zwei Gruppen von Kristallen [1]):

Zur ersten gehören die Kristalle mit hoher Lichtbrechung, beispielsweise Diamant, Selen, Zinkblende, Zinnober, Erdalkali- und Zinksulfid-Phosphore.

Zur zweiten gehören die Kristalle, in denen das Licht erst wirksam wird, wenn das Gitter durch Röntgenlicht oder Korpuskularstrahlen verändert worden ist oder kolloidale Beimengungen vorhanden sind.

Die lichtelektrische Leitung zeigt in beiden Gruppen eine Reihe gemeinsamer Züge:

1. Austritt von Elektrizität in die Elektroden, im Gegensatz zu einer Polarisation des Dielektrikums.
2. Beliebige Reproduzierbarkeit der Messungen, falls der Kristall jeweils am Schluß einer Einzelmessung durch intensive Bestrahlung mit langwelligem Licht (bei kurzgeschlossenen Elektroden) in den Anfangszustand zurückversetzt wird.
3. Ausdehnung des Absorptionsspektrums ins Gebiet längerer Wellen, nachdem lichtelektrische Einwirkung stattgefunden hat.
4. Proportionalität der lichtelektrischen Ströme zur Lichtenergie, falls man nur die Bewegung kleiner Elektrizitätsmengen untersucht, ein Kunstgriff, der im wesentlichen Feld-Schwächungen und -Verzerrungen durch Raumladungen verhindern soll.

---

1) B. Gudden und R. Pohl, Zs. f. Phys. **16**, 170, 1923.

Neben diesen gemeinsamen Zügen gibt es aber auch Unterschiede im lichtelektrischen Verhalten der beiden Kristallgruppen. Wir nennen insbesondere folgende Punkte:

1. In der Gruppe I ist Sättigung gefunden worden und zwar für beide Anteile des Primärstromes, in der Gruppe II hingegen nicht.
2. Für die Kristalle der I. Gruppe gilt ein einfaches Additionsgesetz: Der bei Belichtung der ganzen Strombahn fließende Strom setzt sich aus den bei Teilbelichtung fließenden additiv zusammen. In der II. Gruppe konnte Bingel[1]) dieses Gesetz nur für Teilbelichtungen bestätigen; beim Übergang zur Vollbelichtung fand er es ungültig.

Die Aufklärung dieser Abweichungen war das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Arbeit. Während diese Versuche in Gang waren, trat eine andere Fragestellung hinzu: Bei den lichtelektrischen Vorgängen in der I. Gruppe, die den Primärstrom herbeiführen, kann als Begleiterscheinung eine Phosphoreszenz auftreten; gehören doch, wie oben erwähnt, ganz typische Phosphore in jene Gruppe. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob nicht auch beim Steinsalz als einem typischen Vertreter der II. Gruppe eine Phosphoreszenz nachgewiesen werden konnte. Das ist in der Tat geglückt. Es ließ sich zeigen, daß röntgenbestrahltes Steinsalz ein Kristallphosphor mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften ist.

Diesem Entwicklungsgange entsprechend zerfällt die Arbeit in zwei Teile:

a) Elektrische Versuche über Stromspannungsbeziehung und Additionsgesetz.

b) Optische Versuche zum Nachweis des Phosphorcharakters.

---

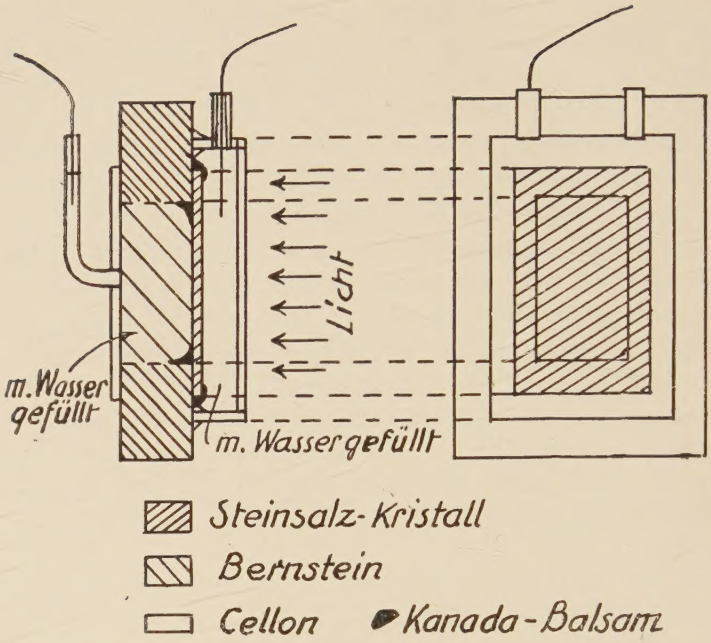
1) J. Bingel, Zs. f. Phys. **21**, 229, 1923.

Elektrische Versuche.

Zunächst handelte es sich um die Nachprüfung des Ohm'schen Gesetzes, das Bingel am blauen Steinsalz bis 50000 Volt/cm bestätigt hatte. Die hierbei benutzte Versuchsanordnung und das Meßverfahren waren im wesentlichen dieselben wie bei Bingel. Ein hochisolierender Luftkondensator lieferte konstante Spannungen von einigen tausend Volt. Mit ihm in Reihe geschaltet waren der Kristall und ein Einfadenelektrometer, durch dessen Aufladegeschwindigkeit die lichtelektrischen Ströme gemessen wurden. Zur Belichtung des Kristalls diente gewöhnlich eine Wolframspiraldrahtlampe, die spektrale Zerlegung wurde mittels symmetrischem Doppelmonochromator bewerkstelligt. Zwischen den Einzelmessungen wurde der Kristall kurzgeschlossen, und durch intensive Bestrahlung mit langwelligem Licht die Polarisation beseitigt.

Das benutzte Kristallmaterial war optisch völlig klar und überdies hervorragend spaltbar. Es ließen sich daraus Platten von ca. 15 cm^2 Oberfläche und nur 0,5 mm Dicke herstellen. Im Querfeld kamen dickere Kristalle zur Verwendung. Zwei gegenüberliegende Flächen wurden mit Schmirgel aufgerauht und dann graphitiert. Der Kristall hing zwischen Haltefedern, die gleichzeitig zur Stromzuführung dienten. Für Längsfeldmessungen wurde der Kristall meistens in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise auf Bernstein aufgekittet; dabei kam als durchsichtige Elektrode kochsalzgesättigtes Wasser zur Verwendung. In den übrigen Fällen, wo der Isolationsweg nicht über Bernstein geführt war, mußte der Kristall dauernd auf einer Temperatur von 30—40° gehalten werden, um störende Oberflächenleitung auszuschalten.

Die von uns erhaltenen Stromspannungskurven sind nun ebenfalls, wie aus Tab. 1 und Fig. 2 und 3 hervorgeht, linear, und zwar sogar noch bis zu 70000 Volt/cm. Bis zu solchen Feldstärken bleibt also das Ohm'sche Gesetz



Figur 1.

tatsächlich in Kraft. Es fragt sich, was man aus diesem Umstand rückschließen kann. Wahrscheinlich legen die Ladungsträger (Elektronen) im elektrischen Felde einen mittleren Verschiebungsweg zurück, bis sie an Spalten oder Inhomogenitäten hängen bleiben. Der mittlere Verschiebungsweg wächst vielleicht proportional mit der wirkenden Feldstärke, woraus sich das Ohmsche Gesetz ableiten würde. Im Grenzfall, wo der Verschiebungsweg gleich der Kristallänge wird, müßte man freilich Sättigung erhalten; doch können vorher andere Faktoren auftreten, die das Umbiegen der Stromspannungskurve verhindern. — Wollte man die von Gudden und Pohl [1]) gegebene Beziehung zwischen Brechungsindex und Sättigungsfeldstärke auf den vorliegenden Fall übertragen, so wäre von

1) B. Gudden und R. Pohl, Phys. Zs. **23**, 417, 1922.

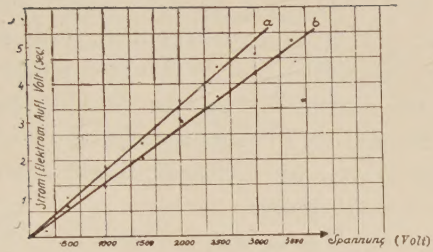


Fig. 2. **Stromspannungskurve**

Längsfeld; weißes Licht.

a) Kristall 0,9 mm dick. 10 Min. röntgenbestr. (2,4 M. A., 50000 Volt, Ag-Antikathode).

b) „ 0,5 „ „ 30 Sek. „ (4 M. A., 200000 Volt, Wo-Antikathode).

Maximale Feldstärke: 70000 Volt/cm.

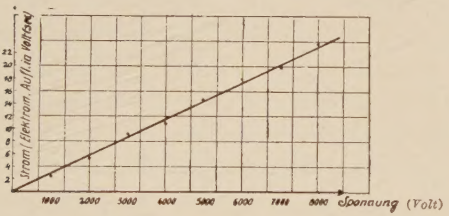


Fig. 3. **Stromspannungskurve**

Querfeld; einfarbiges Licht $\lambda = 450 - 475$ mμ.

Kristall 1,1 mm dick. 10 Min. röntgenbestrahlt (2,5 M. A., 200000 Volt, Wo-Antikathode).

Maximale Feldstärke: 73000 Volt/cm.

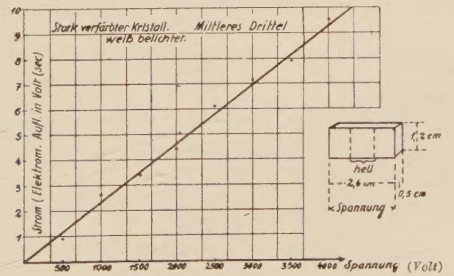


Fig. 4. **Stromspannungskurve bei Teilbelichtung**

vornherein bei 70000 Volt/cm noch längst keine Sättigung zu erwarten. Doch ist zu bedenken, daß jene Regel ja nur für die Kristalle der I. Gruppe aufgestellt wurde, während beim röntgenbestrahlten Na Cl und anderen inhomogenen Kristallen die Lichtbrechung im Grundmaterial für die lichtelektrische Leitung anscheinend keinen unmittelbaren Anhalt liefert.

Das Ohm'sche Gesetz wurde ferner für Teilbelichtungen geprüft und auch dabei bestätigt. Vergleiche Fig. 4 und Tab. 1 (Spalte 4).

Tab. 1. **Stromspannungs-Beziehung.**

Spannung (Volt)	Strom (Elektrometeraufladung in Volt/sec. 1.	2.	3.	4.
500	0,9(7)	0,8		0,9
1000	1,7(3)	1,3(5)	2,8	2,6
1500	2,4(7)	2,1		3,4
2000	3,4(5)	3,1	5,5	4,5
2500	4,4(3)	3,6		6,1
3000	4,9(1)	4,3	9,2	7,1
3500		5,1		7,9
4000			10,9	9,5
5000			14,6	
6000			17,9	
7000			19,9	
8000			23,4	

1. Kristall 0,9 mm dick. 10 Min. röntgenbestrahlt (2,4 M. A., 50000 Volt, Ag-Antikathode).

2. Kristall 0,5 mm dick. 30 Sek. röntgenbestrahlt (4 M. A., 200000 Volt, Wo-Antikathode).

1. und 2. im Längsfeld. Weißes Licht.

3. Kristall 1,1 mm dick. 10 Min. röntgenbestrahlt (2,5 M. A., 200000 Volt, Wo-Anthikathode), monochrom. Licht $\lambda = 450 - 470$ mμ.

4. Kristall stark verfärbt, mittleres Drittel weiß belichtet.

3. und 4. im Querfeld.

Das Additionsgesetz.

Nach Bingel wird das Additionsgesetz am Steinsalz nur erfüllt, solange mindestens eine Elektrode im Dunkeln bleibt, wird aber stark überschritten, wenn man die Belichtung auf beide Elektroden ausdehnt. Um diesen Befund zu verifizieren, wurden der ganze Kristall, die Hälfte an der Anode und die Hälfte an der Kathode in wechselnder Reihenfolge belichtet. Festzustellen war, ob der Strom bei Vollbelichtung gleich der Summe der Ströme bei den Teilbelichtungen ausfiel. Das traf nun in der Tat zu, und Bingels Abweichung ließ sich in keinem Fall reproduzieren. Vergleiche Tab. 2. Wesentlich war dabei die Beschränkung auf kurze Belichtungszeiten. Denn die Ströme bei Teilbelichtung nehmen mit der Zeit rasch ab[1]), der Strom bei Vollbelichtung viel langsamer; letzterer gibt daher bei zunehmender Belichtungszeit relativ immer größere Aufladungen. Ob Bingel diese von ihm selbst erkannte Fehlerquelle doch nicht gebührend berücksichtigt hat, läßt sich aus seinen Zahlen nicht entnehmen. Tatsache ist, daß man sofort die Abweichung bekommt, wenn man absichtlich längere Belichtungszeiten benutzt. Vergleiche die Tabelle (Gruppe V).

Das Ergebnis der elektrischen Messungen ist also folgendes: Das Ohm'sche Gesetz gilt sowohl für Teil- wie für Vollbelichtung und bleibt bis zu einer Feldstärke von 70000 Volt/cm in Kraft. Das Additionsgesetz ist erfüllt, wenn man nur hinreichend kleine Belichtungszeiten wählt.

Optische Untersuchungen über die Phosphoreszenz.

Indem wir jetzt direkt zum optischen Nachweis des Phosphorcharakters übergehen, weichen wir von der zeitlichen Folge unserer Untersuchungen ab: Wir haben die Phosphoreszenzeigenschaften röntgenbelichteter Kristalle

1) Vor allem deshalb, weil bald nach Einsatz der Belichtung sich der Potentialverlauf derart ändert, daß auf den belichteten Streifen nur ein geringer Bruchteil der angelegten Spannung entfällt.

auf elektrischem Wege erschlossen und erst später durch optische Beobachtungen bestätigt. Wir haben hier ein weiteres Beispiel, wie der von Gudden und Pohl aufgedeckte Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Leitung und Phosphoreszenz [1]) zur Erforschung der Phosphoreszenz verwertet werden kann.

Tab. 2. **Additionsgesetz.**

	I. Dunkelblauer Kristall				
	a			b	
ganze Strombahn	5,8 Volt/5 sec	5,9 Volt/5 sec	4,7 Volt/5 sec	20,5 Volt/3 sec	19,5 Volt/3 sec
1. Hälfte	2,5 „	2,5 „	1,8 „	7 „	7,5 „
2. „	3,5 „	3,7 „	3,3 „	12 „	12,5 „

	II. Violetter Kristall				
ganze Strombahn	9,5 Volt/3 sec	8,5 Volt/3 sec	8,6 Volt/3 sec	6,8 Volt/3 sec	5,3 Volt/3 sec
1. Hälfte	5 „	4,2 „	4,2 „	3,2 „	2,6 „
2. „	5 „	4,2 „	4,2 „	3,2 „	2,4 „

	III. Stark verfärbter Kristall				
ganze Strombahn	43,8 Volt/3 sec	53,2 Volt/5 sec	45 Volt/3 sec	14,6 Volt/1 sec	16 Volt/1 sec
1. Hälfte	19,5 „	26 „	23 „	7,8 „	8,6 „
2. „	20,8 „	24,7 „	19 „	6,8 „	7,1 „

	IV. Schwach verfärbt. Kristall		V. Blauer Kristall
ganze Strombahn	15 Volt/2 sec	22 Volt/3 sec	69,5 Volt in 15 sec
1. Hälfte	7,6 „	11 „	34,5 „ „ „ „
2. „	7,2 „	10,2 „	21 „ „ „ „

1) B. Gudden und R. Pohl, Zs. f. Phys. **3**, 98, 1920.
„ „ „ **4**, 206, 1921.
„ „ „ **21**, 1, 1924.

Die Leuchterscheinungen sind zwar sehr schwach, aber mit gut dunkeladaptiertem Auge mühelos zu erkennen. Für eine quantitative Untersuchung erwies sich die Lichtintensität allerdings unzureichend, auch wurden manche an sich möglichen Bestimmungen vorläufig unterlassen, da Hoffnung besteht, wesentlich besser leuchtende Kristalle künstlich herzustellen. Im folgenden sind daher nur die Ergebnisse mitgeteilt, die sich ohne erheblichen experimentellen Aufwand gewinnen ließen. Neben subjektiver Beobachtung kam nur das bekannte photographische Kontaktverfahren in Frage, wie es beispielsweise Dahms[1]) 1904 mit gutem Erfolg angewendet hat.

Grundlegend ist folgender Versuch. Ein während und nach der Bestrahlung mit Röntgenlicht im Dunkeln gehaltener Kristall leuchtet nicht nach und wirkt auch bei unmittelbarer Berührung in Stunden nicht auf eine photographische Platte ein. Wird der Kristall jedoch einige Sekunden oder Minuten dem Licht (besonders blauem oder blaugrünem) ausgesetzt, so leuchtet er, dem gut ausgeruhten Auge deutlich wahrnehmbar, viele Minuten, ja Stunden lang nach. Einen entsprechenden Versuch im Kontakt mit der photographischen Schicht zeigt Fig. 5.

Der Versuch läßt sich vielfach wiederholen, doch scheint die Phosphoreszenzhelligkeit dabei etwas rascher abzunehmen, als dem gleichzeitigen, allmählichen Rückgang der Gelbfärbung entspricht. Genau wie alle Na Cl Kristalle, ohne Rücksicht auf Herkunft und Entstehungsart, durch Röntgenlicht gelb verfärbt werden, so zeigten alle eine qualitativ übereinstimmende Phosphoreszenz[2]); dagegen bestehen in der Phosphoreszenzhelligkeit merkliche Unterschiede von Kristall zu Kristall, die in keinem

1) Dahms, Ann. d. Phys. (4), **19**, 425, 1904.

2) Wie sich insbesondere aus Versuchen mit reinstem, synthetisch hergestelltem Na Cl schließen läßt, ist das Auftreten der Phosphoreszenz wohl nicht an etwa vorhandene bestimmte Verunreinigungen gebunden.

ersichtlichen Zusammenhang mit dem Verfärbungsgrad stehen. Nur an einem und demselben Kristall steigt die Phosphoreszenzfähigkeit mit zunehmender Verfärbung, erreicht aber, ebenso wie die Verfärbung selbst, mit wachsender Röntgenbestrahlungsdauer bald einen Grenzwert.

Fig. 5. **Phosphoreszierender Kristall auf photographischer Platte.**

1. Nicht belichteter Kristall zwei Stunden auf der Platte.
2. Kristall, 3 Min. blau belichtet (Bogenlampe u. Kupfersulfat-Ammoniak-Filter $\lambda = 400 - 500\ m\mu$), zwei Stunden auf der Platte, dann verschoben nach 3.
3. Kristall eine Minute auf der Platte.
4. Kristall, 3 Min. grün belichtet (Bogenlampe und Kupfernitrat-Chromnitrat-Filter $\lambda = 470 - 570\ m\mu$), zwei Stunden auf der Platte, dann verschoben nach 5.
5. Kristall eine Minute auf der Platte.

Soweit die orientierenden Bemerkungen. Die folgenden Abschnitte bringen nähere Einzelheiten. Dabei wird unter anderem der weitgehende Parallelismus der optischen mit den elektrischen Erscheinungen hervortreten.

Erregungsverteilung.

Die Vorversuche hatten ergeben, daß Licht vom kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums die Phosphoreszenz erregt. Zur genaueren Ermittlung der spektralen Verteilung der Erregung wurde auf einem gut phosphoreszenzfähigen Kristall etwa eine Minute lang ein kontinuierliches Spektrum entworfen und der Kristall dann auf die Schicht einer photographischen Platte gelegt. Fig. 6 und 8 bringen die Ergebnisse. Ein beigegebenes Hg-Bogenspektrum dient zur Festlegung der Wellenlängen. Bei Fig. 6 wurde zur Erregung der Kohlebogen, bei Fig. 8 der Al.-Funke unter Wasser verwendet.

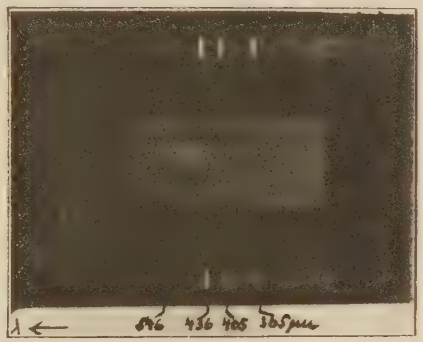


Fig. 6. **Erregungsverteilung.**
Mitte: Kristall 3 Minuten erregt mit Kohlebogenspektrum.
Oben und unten: Hg-Spektrum.
Spektrale Zerlegung mit Steinsalzprisma.

Man erkennt neben der Allgemeinerregung des Kristalls durch Streulicht auf allen Bildern deutlich eine breite Erregungsbande mit einem Schwerpunkt bei rund 470 mμ und Ausklingen bei etwa 400 und 520 mμ. Außer diesem Spektralgebiet erwies sich kein anderes zwischen 260 und 800 μu zur Phosphoreszenzerregung wirksam. Diese Erregungsbande im Blaugrünen fällt nun, soweit die Genauigkeit der Kontaktbilder geht, mit der von Gyulai aus-

gemessenen Absorptionskurve bezw. mit der ein wenig nach längeren Wellen verschobenen lichtelektrischen Erregungskurve des verfärbten Na Cl [1]) praktisch völlig zusammen.

Zur spektralen Zerlegung diente ein einfacher Spektrograph mit Quarzlinsen. Bei Fig. 8 wurde ein Glasprisma, bei Figur 6 (zwecks kleinerer Dispersion und größerer Ultraviolettdurchlässigkeit) ein Steinsalzprisma verwendet. Zunächst wurden die Vergleichsspektren auf der photographischen Platte entworfen, dann die Kassette durch eine Pappschablone ersetzt und mit dieser die Lage des Kristalls im Spektrum genau fixiert. Das Spektrum bedeckte nur den in Fig. 7 schraffierten Teil des Kristalls.

Fig. 7.

Nach der Erregung wurde der Kristall auf die photographische Platte gelegt; dieselbe Pappschablone ermöglichte es, den Kristall in die gleiche Lage, bezogen auf die Vergleichsspektren, zu bringen, wie vorher im erregenden Spektrum. — Bei der Auswertung der Aufnahmen begnügten wir uns wegen der geringen Genauigkeit mit subjektiver Schätzung der Schwärzungsintensitäten. Zur Intrapolation zwischen den Wellenlängen des Vergleichsspektrums wurde das Hartmann'sche Dispersionsnetz benutzt [2]).

Die Erregungsbanden in den Aufnahmen werden aus mehrfachen Gründen nur in erster Annäherung die wahre Erregungsverteilung des Na Cl Phosphors wiedergeben. Sehen wir von der Lichtdiffusion als unwesentlich ab, so

1) Z. Gyulai, Zs. f. Phys. **31**, 296, 1925.
„ „ „ **32**, 103, 1925.
2) J. Hartmann, Zs. f. Instr. Kunde **37**, 166, 1917.

a)

b)

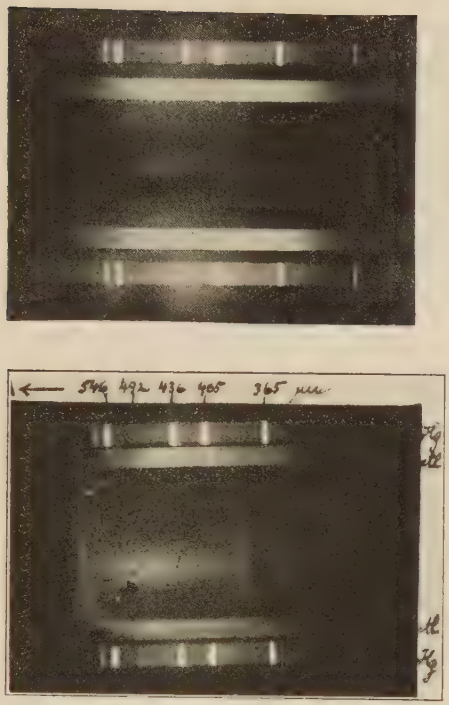


Fig. 8. **Erregungsverteilung.**
Mitte: Kristall im Spektrum des Al.-Funkens unter Wasser.
Oben und unten: {Hg-Al.-Funken unter Wasser} Spektrum.
Spektrale Zerlegung mit Glasprisma.
a) Kristall 2 mal je 3 Minuten erregt und auf die Platte gelegt.
b) „ 4 „ „ 5 „ „ „ „ „ „ „

kommt zunächst der Einfluß der Erregungsdauer in Frage. Je länger erregt wird, um so weiter dehnt sich das helle Gebiet zu beiden Seiten des Maximums aus (vergl. Fig. 8a und 8b); denn mit der Zeit kommen auch die schwach wirksamen Wellenlängen immer mehr zur Geltung, während im Maximum selbst bald der Grenzwert der Vollerregung erreicht wird. — Schließlich ist noch die Energieverteilung

der Lichtquelle zu berücksichtigen. Bei Verwendung des Kohlebogens werden die langen Wellen im fraglichen Spektralgebiet bevorzugt; im gleichen Sinne wirkt auch der Gang der Dispersion. Der kombinierte Einfluß von Energieverteilung und Dispersion bewirkt z. B., daß in der Aufnahme 6 sich die spektralen Energiedichten in der Gegend von $\lambda = 700\ \mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 400\ \mathrm{m}\mu$, umgerechnet auf das gleiche räumliche Intervall, etwa wie 20:1 verhalten. Die langwellige Grenze der Erregung, in unseren Aufnahmen zwischen 520 und 540 $\mathrm{m}\mu$ gelegen, würde jedenfalls mit einem erregenden Spektrum konstanter Energiedichte und konstanter Dispersion nicht langwelliger gefunden werden. Das Umgekehrte gilt auf der kurzwelligen Seite. Hier ziehen wir am besten die Aufnahme 8a heran; der Al.-Funke unter Wasser, mit dem dabei erregt wurde, hat gerade in diesem Spektralgebiet relativ hohe und ziemlich konstante Energie. Man sieht, unterhalb 400 $\mathrm{m}\mu$ hat in der betreffenden Zeit (einige Minuten) noch keine nennenswerte Erregung stattgefunden.

Die genannten Faktoren werden das Resultat nicht wesentlich beeinflussen, soweit es nur die Stelle maximaler Phosphoreszenzerregung betrifft. Man findet sie, wie bereits angegeben, bei rund 470 $\mathrm{m}\mu$, also annähernd bei derselben Wellenlänge, wo nach Röntgen und Gyulai das Maximum der lichtelektrischen Wirkung liegt. Dieses Ergebnis bestätigt wiederum aufs beste den engen Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und lichtelektrischer Leitung.

Emissionsverteilung.

Die wünschenswerte spektroskopische Festlegung der Emissionsverteilung ist bisher noch nicht durchgeführt, da die Lichtschwäche der Erscheinung vieltägige Aufnahmen mit immer erneuertem Material erfordert hätte. Einen Anhalt für die spektrale Lage der Emission geben aber folgende Beobachtungen und Versuche. Das Nachleuchten

der Kristalle erscheint zwar im allgemeinen nur im grauen Stäbchenlicht, ohne Farbeneindruck, bei Helligkeitssteigerung durch Erwärmung oder Ausleuchtung (s. u.) und besonders bei gleichzeitiger Beobachtung einer größeren Materialmenge steigt die Lichtintensität jedoch über die Schwelle des Zapfenapparats, und es besteht dann ein ausgesprochen grüner Farbeneindruck, wie er etwa dem Spektralgebiet um 500 mμ entspricht. Unabhängig von der Herkunft und Vorbehandlung und den stark schwankenden Absolutwerten der Intensität, war okular die Emissionsfarbe überall identisch.

Es wurde ferner versucht, auf photographischem Wege einen Anhalt zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedenfarbige Gelatinen zwischen Kristall und photographische Platte gelegt und so die Reihenfolge ihrer Durchlässigkeiten für das photographisch wirksame Emissionslicht ermittelt. Vergl. Fig. 9 (Seite 19).

Die Verwendung der dünnen Gelatinen als Farbfilter bot den Vorteil, daß der Kristall der Platte wieder recht nahe gebracht werden konnte. — Die Allgemeindurchlässigkeit der Farbfilter wurde mit einem Taschenspektrometer bestimmt. Die durchgelassenen Wellenlängen sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3. **Emissionsverteilung.**

Die	Blau-Gelatine	ist	durchlässig	für	730	bis	650 mμ,	500	bis	420 mμ.
„	Rosa- „	„	„	„	720	„	550 „,	515	„	420 „.
„	Gelb- „	„	„	„	730	„	475 „.			

Durch die gleichen Gelatinen wurde auf dieselbe Platte ein kontinuierliches Spektrum entworfen und nun die Spektralgegend ermittelt, in der die Reihenfolge der Durchlässigkeiten dieselbe war, wie vorher beim Kontaktversuch. Diese Übereinstimmung ergab sich am besten bei etwa 440 mμ. Der Widerspruch zum subjektiven Befund verschwindet, wenn wir die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Auges einerseits, der Platte anderer-

seits berücksichtigen. Die Platte zeigt trotz ihrer Sensibilisierung mit Pinaflavol noch eine ausgesprochene Empfindlichkeitszunahme von blaugrün zu blauviolett (vergl. das kontinuierliche Spektrum auf Fig. 8), wird also eine blaugrüne Emission zu kurzwellig wiedergeben. Andererseits nimmt die Empfindlichkeit des Auges von Grün nach Blau so stark ab, daß eine etwaige blaugrüne Emission als grün gesehen wird. Mit dem photographischen und subjektiven Befund gleichzeitig ist also eine blaugrüne und nur eine solche Emission wohl vereinbar. (Die Übereinstimmung beider Befunde hinsichtlich der Farbe entspricht auch der Übereinstimmung hinsichtlich der Intensität: Je heller der Kristall gesehen wird, umso stärker wirkt er auch auf die photographische Platte.)

Gestützt wird dieses Ergebnis weiter durch folgenden Versuch. Es wurde eine Filterkombination zusammengestellt, die Licht zwischen 420 und 520 mμ mit einem Maximum bei etwa 470 mμ durchließ; das durchgelassene Licht hatte bei genügender Abschwächung durchaus den Farbton der Phosphoreszenz und wirkte andererseits durch die oben erwähnten Farbgelatinen in der gleichen Reihenfolge wie das Phosphoreszenzlicht.

Perrine [1]), der die Fluoreszenz von Steinsalz während der Röntgenbestrahlung untersucht hat, fand unter anderem eine breite Fluoreszenzbande zwischen 300 und 500 mμ, mit einem Maximum bei rund 400 mμ. Nach unseren Versuchen halten wir es für ziemlich ausgeschlossen, daß die vom sichtbaren Licht erregte Emission etwa ebenfalls bei 400 mμ liegt und mit der genannten Fluoreszenzbande identisch ist. Auch nach der Stokes'schen Regel kann die Emissionsbande nicht viel kurzwelliger liegen als 470 mμ, wo doch, wie oben ausgeführt, die Erregungsbande ihr Maximum hat.

Es liegt demgemäß nahe, vorläufig ein völliges

1) J. O. Perrine, Phys. Rev. **22**, 48, 1923.

Zusammenfallen von Absorptions- (und Erregungs-) Bande und Emissionsbande anzunehmen. Wenn die genauere Vermessung der Emission dies Ergebnis bestätigen wird, so haben wir im Na Cl Phosphor den ersten Fall einer „Resonanzphosphoreszenz".

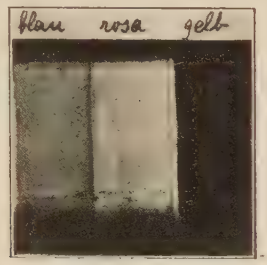


Fig. 9a. **Photographische Wirkung der Kristallphosphoreszenz durch verschiedene Farbfilter.**

Blau: Zwischen Kristall und Platte 4 Lagen Blaugelatine.
Rosa: „ „ „ „ 4 „ Rosagelatine.
Gelb: „ „ „ „ 4 „ Gelbgelatine.
Kristall 5 mal mit blauem Licht erregt und auf die Gelatinen gelegt.

Fig. 9b. **Photographische Wirkung des künstlichen Emissionslichts durch dieselben Filter.**

Künstliches Emissionslicht, hergestellt mit Bogenlampe und folgenden Filtern:
Methylviolett-Chromnitrat-Lösung + Kupfersulfat-Lösung + 1 Gelbgelatine
Belichtungsdauer ca. 1 Sekunde.

Lichtsumme.

Messungen der aufgespeicherten Lichtsumme, wie sie etwa Przibram mittelst der Photozelle an radiumverfärbten Mineralien angestellt hat, stehen beim röntgenbestrahlten Steinsalz noch aus. Wir haben uns mit folgenden Feststellungen begnügt.

1. Ein Kristall wurde mit parallelem, durch Kupfersulfatammoniaklösung gefiltertem Licht eines bei 5 A brennenden Kohlebogens verschiedene Zeit lang belichtet. Vollerregung war bei diesem Kristall nach Ausweis der photopraphischen Schwärzungen etwa innerhalb 20 Sekunden erreicht. Bei einem anderen Kristall genügte 12 Sekunden lange Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ einer Quarzquecksilberlampe von Heräus, um den Zustand der Vollerregung herbeizuführen. Vergleiche Fig. 10a. Von genauerer Angabe der benutzten Energiedichten sehen wir ab. da die einzelnen Kristalle starke individuelle Unterschiede zeigen.

2. Ist ein Kristall mit monochromatischem Licht $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ voll erregt, so bringt nachfolgende Belichtung mit $\lambda = 405\,\mathrm{m}\mu$ keinen Zuwachs mehr. Vergleiche die Figur 10b. Es scheint also jedes Phosphoreszenzzentrum von jeder Wellenlänge der Absorptionsbande erregt werden zu können.

Temperaturlagen.

Ein blau belichteter Na Cl Phosphor leuchtet bei Zimmertemperatur nur außerordentlich schwach nach, wenn auch eine beträchtliche Zeit lang. Bei Erwärmung wird die Leuchtintensität immer größer, doch klingt die Helligkeit umso rascher ab. Oberhalb 100° C ist nur wenige Sekunden nach Schluß der Blaubelichtung ein verhältnismäßig helles, aber rasch abklingendes Leuchten wahrnehmbar. — Diesen Umstand machten wir uns bei allen photographischen Versuchen zunutze, um die Veruchsdauer abzukürzen: Während der Kristall auf die Platte ein-

wirkte, wurde er durch Auflegen warmer Metallstücke auf höherer Temperatur gehalten; das Abklingen war dann in wenigen Minuten beendet.

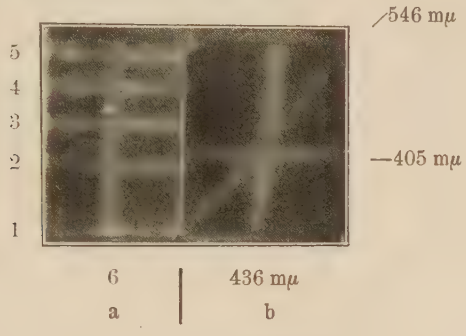


Fig. 10. **Lichtsumme.**

a) Zunahme der Lichtsumme bei wachsender Erregungsdauer
1. 3 Sekunden erregt mit $\lambda = 436$ mμ
2. 6 „ „ „ „
3. 12 „ „ „ „
4. 24 „ „ „ „
5. 48 „ „ „ „
6. 96 „ „ „ „

b) Nach Vollerregung mit $\lambda = 436$ mμ bringt $\lambda = 405$ mμ keinen Zuwachs an Lichtsumme mehr (siehe die Kreuzungsstelle in Fig. 10b). Durch $\lambda = 546$ mμ werden nicht vorbelichtete Stellen noch schwach erregt, dagegen wird bereits vorhandene Lichtsumme vermindert.

Nun ist bekannt, daß viele natürlich oder mit Röntgenlicht usw. verfärbte Kristalle sich beim Erhitzen entfärben und dabei leuchten (Thermolumineszenz). Dies gilt auch für verfärbtes Steinsalz, hat aber mit der oben geschilderten Erscheinung nichts zu tun. Davon überzeugt man sich durch folgenden Versuch. Man wählt zwei gleiche Kristalle, die lange Zeit im Dunkeln gelegen haben und nicht mehr phosphoreszieren, belichtet den einen davon einige Minuten mit blauem Licht und erwärmt dann beide im Dunkeln. Der nicht belichtete Kristall bleibt dabei völlig dunkel, der vorher belichtete wird zusehends heller, seine Helligkeit erreicht bei rund 100° einen Höchstwert und verschwindet

dann rasch. Eine Zeit lang sind bei weiterer Temperatursteigerung beide Kristalle dunkel, dann beginnen beide gleichzeitig und gleichförmig erneut schwach zu leuchten, merklich bei etwa 300°. Diesem Leuchten parallel läuft die Entfärbung; in der Tat, besieht man die Kristalle hinterher bei Licht, so sind beide völlig entfärbt. — Die Emission scheint bei beiden Vorgängen dieselbe zu sein, die Energie ist aber verschiedenen Ursprungs. Das Leuchten des belichteten Kristalls ist die Verausgabung der bei der Blaubelichtung in den Zentren aufgespeicherten Lichtsumme; das erst bei höherer Temperatur auftretende Leuchten beider Kristalle beruht auf der beim Zerfall der Zentren frei werdenden Energie, die mutmaßlich auf noch nicht zerfallene übertragen wird.

Der hier geschilderte Versuch verläuft natürlich genau ebenso, wenn man beide Kristalle, statt nur den einen, durch blaues Licht erregt, den andern aber durch Rot wieder auslöscht. (Über Auslöschung siehe unten.) Die kurze Rotbelichtung beeinflußt die Färbung so gut wie gar nicht, sondern treibt nur die vorhandene Lichtsumme beschleunigt aus. Daher bleibt der ausgelöschte Kristall beim nachträglichen mäßigen Erwärmen dunkel, während der andere hell aufleuchtet. Diese Angaben werden durch Fig. 11 auch photographisch bestätigt. Bei diesem Versuch wurde erst der ganze Kristall erregt und dann teilweise durch Rot wieder ausgelöscht. Beim Erwärmen des Kristalls auf der photographischen Platte blieb nur die ausgelöschte Stelle dunkel und photographisch unwirksam, eben weil hier die Lichtsumme, und nicht weil die Färbung fehlte.

In der Lenard'schen Bezeichnung können wir sagen: Der Na Cl Phosphor befindet sich etwa um 0° C im unteren Momentanzustand (Aufspeicherung von Lichtsumme ohne Verausgabung), von Zimmertemperatur bis etwa 100° hat er seinen Dauerzustand (Aufspeicherung und lang dauernde Verausgabung, Nachleuchten). Oberhalb 100° tritt er in

den oberen Momentanzustand (Aufspeicherung und Verausgabung werden mehr und mehr gleichzeitig). Bei noch höherer Temperatur zerfallen die vom Röntgenlicht geschaffenen Zentren irreversibel.

Ausleuchtung und Tilgung.

Seit Seebeck ist bekannt, daß Phosphoreszenz durch langwelliges Licht ausgelöscht werden kann. Dahms zeigte, daß es sich dabei um zwei verschiedene Vorgänge: (Anfachung und Auslöschung) „Ausleuchtung“ und „Tilgund“ in der heute üblichen Lenard'schen Bezeichnungsweise, handelt. Die Wirkung langwelligen Lichtes ist auch beim Na Cl Phosphor unverkennbar. Bringt man einen gut phosphoreszenzfähigen und im unteren Momentanzustand voll erregten Na Cl Kristall in ein intensives Bündel ultraroten Lichtes, so leuchtet er sofort grünlich auf, wie bei einer kräftigen Erwärmung. Im roten Licht einer Dunkelkammerlampe ist die Erscheinung unter günstigen Umständen ebenfalls deutlich zu sehen. Es liegt hier also eine Ausleuchtung der vorher aufgespeicherten Lichtsumme vor. Ob nebenbei auch Tilgung erfolgt, d. h. ob die bei der Ultrarotbelichtung abgegebene Lichtsumme hinter der durch Erwärmung auszutreibenden zurückbleibt, konnte biher noch nicht sichergestellt werden.

Um die spektrale Verteilung der Rotbelichtung angenähert zu ermitteln, wurde wieder das photographische Kontaktverfahren angewandt. Eine Kristallplatte wurde erst mit blauem Licht voll erregt und dann auf ihr ein kontinuierliches Spektrum entworfen. Darauf wurde der Kristall auf die Schicht einer photographischen Platte gelegt und die verbliebene Lichtsumme durch Erwärmung ausgetrieben. — Das scheinbar einfachere Verfahren, den erregten Kristall sogleich auf die photographische Schicht zu legen und ihn dann von der Rückseite mit einem langwelligen Spektrum zu belichten, scheiterte an der Rotempfindlichkeit, die alle von uns geprüften Plattensorten

(Fabrikate Hauff, Agfa) auch ohne Sensibilisierung zeigten. Denn eine Rotbelichtung von der erforderlichen Intensität und Dauer brachte stets eine stärkere Schwärzung hervor, als sie durch die Ausleuchtung des Kristalls zu erzielen war. — Fig. 11a und b zeigen, daß in einem Spektralgebiet von rund 940 mμ bis 530 mμ eine Minderung der Lichtsumme, also Ausleuchtung (vielleicht + Tilgung) stattgefunden hat. Die Höchstwirkung findet sich bei etwa 670 mμ, wird aber wegen des Energieabfalls im Kohlebogenspektrum und der bei abnehmendem λ wachsenden Dispersion in Wahrheit kurzwelliger liegen. Nach kurzen Wellen schließt ein Gebiet an, das vom blauen Ende des Spektrums bedeckt war, wo also zusätzliche Erregung stattgefunden hat; dieses Gebiet ist dementsprechend etwas heller als die Umgebung. 530 mμ ist etwa die Wellenlänge, wo die Ausleuchtung in die Erregung übergeht; in diesem Bereich des Spektrums überlagern sich wahrscheinlich, wie bei der lichtelektrischen Leitung [1]), der langwellige Ausläufer der Erregung und der kurzwellige der Ausleuchtung, vergleiche auch Fig. 10b.

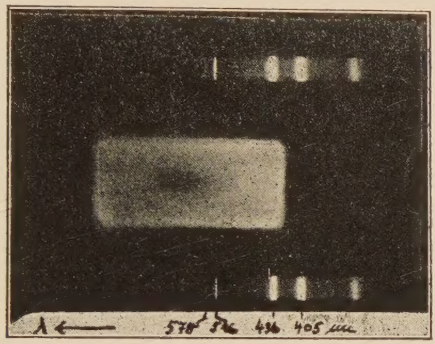
Die Extrapolation auf 940 mμ erfolgte mittels der (vereinfachten) Hartmann'schen Dispersionsformel [2])

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{s - s_0},$$

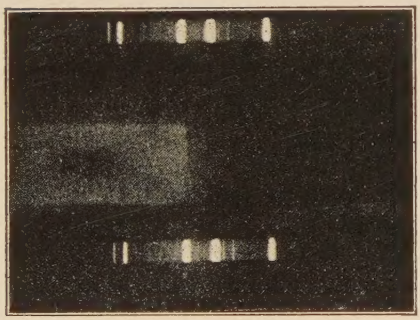
wo λ die Wellenlänge, s die Ablenkung, c, λ_0, s_0 Konstanten bedeuten, die aus drei Wellenlängen des Vergleichsspektrums und den zugehörigen Abszissen zu berechnen sind. Nach dieser Formel müßten auf den Aufnahmen 11a und b die Wellenlängen $\lambda = 940$ mμ und $\lambda = 1000$ mμ bezw. 1200 mμ um 0,5 bezw. 2 mm getrennt liegen, also Distanzen, die sich auf der Platte ganz bequem ablesen lassen. Trotzdem ist die langwellige Grenze der Ausleuchtung nicht mit aller Sicherheit verbürgt, einmal, weil sich das Ende der Ausleuchtung doch nur ungefähr beurteilen läßt, ferner

1) Z. Gyulai, Zs. f. Phys. **31**, 296, 1925.
2) J. Hartmann, Zs. f. Instr. Kunde **37**, 166, 1917.

weil es zweifelhaft ist, ob die Hartmann'sche Dispersionsformel überhaupt eine so weitgehende Extrapolation gestattet. Demnach bleibt es ungewiß, wie weit die beginnende Glasasorption für das scheinbare Aufhören der Rotwirkung bei 940 mμ verantwortlich ist.



11 a



11 b

Fig. 11 a und b. **Spektrale Verteilung der Rotwirkung.**

Oben und unten: Hg-Spektrum.

Mitte: Kristall, mit blauem Licht erregt, dann einige Minuten mit Kohlebogenspektrum belichtet (ausgeleuchtet).

Spektrale Zerlegung durch Glasprisma.

Zusammenfassend kann man nach den beschriebenen Versuchen über die Phosphoreszenz des Na Cl folgendes aussagen.

Röntgenbestrahlung erteilt dem Kristall alle Eigenschaften eines gewöhnlichen Phosphors. Sichtbares Licht kurzer Wellenlänge erregt die Phosphoreszenz, langwelliges Licht löscht sie aus, Wärme beschleunigt das Abklingen. Die Phosphoreszenz läuft in den wesentlichen Zügen der lichtelektrischen Leitung völlig parallel.

Die hier am röntgenbelichteten Steinsalz auftretenden Erscheinungen fallen formal unter den Begriff der von Przibram[1]) und Mitarbeitern untersuchten „Radiophotolumineszenz". Bei seinen neueren Untersuchungen an radiumbestrahlten Mineralien zieht Przibram eine von der unsrigen abweichende Auffassung vor, indem er annimmt, daß die Wirkung des sichtbaren Lichts in einer „Ausleuchtung der bei der Röntgenbestrahlung aufgespeicherten Energie" besteht. Hierzu bestimmt ihn vor allem folgender Grund. Er findet nur ein Spektralgebiet maximaler Wirkung, im Gegensatz zu den mehreren d-Maximis bei den Erdalkali- usw. Phosphoren. Wir möchten diesem Umstand kein so großes Gewicht beilegen, da die Verhältnisse bei den Erdalkaliphosphoren keineswegs in allen Einzelheiten als typisch angesehen werden dürfen. Auch scheint es uns schwer, eine „Ausleuchtung" anzunehmen, die nach Abschaltung des wirksamen Lichtes „zu länger andauerndem deutlichem Nachleuchten" Anlaß gibt. Jedenfalls ist im Fall des röntgenbelichteten Steinsalzes außer der von Przibram behandelten, mit Entfärbung des Kristalles verbundenen Erscheinung eine echte Phosphoreszenz vorhanden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Pohl und Herrn Prof. Dr. B. Gudden für die Anregung dieser Arbeit und ihre weitgehende Unterstützung meinen wärmsten Dank aussprechen.

1) Z. Beisp.: K. Przibram, Zs. f. Phys. **20**, 196, 1923.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Frum, wurde am 20. April 1902 in Berlin als Sohn des Installateurs Frum geboren. Bis zur Reifeprüfung besuchte ich das Schiller-Real-Gymnasium zu Charlottenburg. Bis Michaelis 1923 war ich an der Universität Berlin, bis Michaelis 1924 an der Universität Göttingen immatrikuliert. Meine Lehrer waren in Berlin: Bieberbach, v. Laue, v. Mises, Planck, P. Pringsheim, Rademacher, Riehl, Rothe, Rubens, Schmidt, Szegö, Troeltsch, Vierkandt, Warburg, Wehnelt; in Göttingen: Born, Courant, Franck, Gudden, Misch, Oldenberg, Pohl, Reich, Tammann.

Ihnen allen schulde ich vielen Dank.